

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/014718

International filing date: 27 December 2004 (27.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: IT
Number: PD2003A000314
Filing date: 30 December 2003 (30.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 14 February 2005 (14.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per
INVENZIONE INDUSTRIALE N. PD 2003 A 000314.**

Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

03 GEN. 2005

ROMA li.....

IL FUNZIONARIO

Giampietro Carlotto

AL MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO

MODULO A



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **GEOX S.p.A.**Residenza **MONTEBELLUNA (Treviso) Frazione BIADENE**codice **03348440268**

SP

2) Denominazione

Residenza

codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome **LANARO Francesco ed altri**

cod. fiscale

denominazione studio di appartenenza **Dr. MODIANO & ASSOCIATI SpA**via **PIAZZALE STAZIONE**

n.

8

città

PADOVA

cap

35131

(prov)

PD

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

vedi sopra

via

n.

città

cap

(prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci)

gruppo/sottogruppo

"ARTICOLO STRATIFORME IMPERMEABILE ALL'ACQUA E PERMEABILE AL VAPORE"ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) **POLEGATO MORETTI MARIO**3) **MATTIONI BRUNO**2) **FERRARESE ANTONIO**

4)

F. PRIORITA'

nazione o esposizione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

1) **nessuna**

2)

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

nessuna

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

n. esemplari

Doc. 1) **1** **XX** n.pag. **22**Doc. 2) **1** **XX** n.tav. **01**Doc. 3) **0** **XX**Doc. 4) **1** **RIS**Doc. 5) **1** **RIS**Doc. 6) **1** **RIS**Doc. 7) **1**

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ...

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

lettera d'incarico, procura o riferimento a procura generale

designazione inventore

documenti di priorità con traduzione in italiano

autorizzazione o atto di cessione

nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

confronta singole priorità

8) attestato di versamento, TOTALE EURO

Duecentonovantuno/80

obbligatorio

COMPILATO IL **30/12/2003**

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

Ing. Francesco LANAROCONTINUA S/NO **no**DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA S/NO **no**

CAMERA DI COMMERCIO IND. ARTIG. AGRIC. DI

PADOVAcodice **28**

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

PD 2003 A 000314

Reg. A

L'anno **DUEMILATRE**

il giorno

TRENTA

del mese di

DICEMBREil(he) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda corredata di n. **00** fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

Il rappresentante pur informato della circolare N. 423**DEL 01.03.2001 effettua il deposito con riserva di lettera di incarico****(Salvo Norma)**

IL DEPOSITANTE

Salmoiraghi Emanuele

L'UFFICIALE ROGANTE

Salmoiraghi

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

REG. A

DATA DI DEPOSITO

30/12/2008

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

LL/LL/LLLL

D. TITOLO

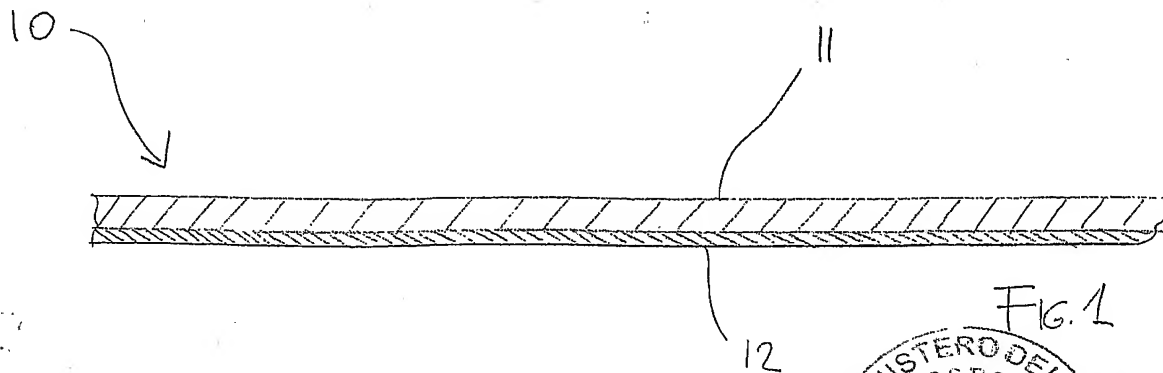
"ARTICOLO STRATIFORME IMPERMEABILE ALL'ACQUA E PERMEABILE AL VAPORE"

I. RIASSUNTO

Il presente trovato ha per oggetto un articolo stratiforme impermeabile all'acqua e permeabile al vapore.

Tale articolo stratiforme comprende almeno un primo strato (11, 111, 211, 311) in materiale microporoso permeabile al vapore ed almeno parzialmente idrofilico o che nel tempo può assumere caratteristiche idrofiliche, e almeno un secondo strato (12, 112, 212, 312) impermeabile all'acqua e permeabile al vapore.

M. DISEGNO



PD 2003 A 0003 14

P 23934

**“ARTICOLO STRATIFORME IMPERMEABILE ALL’ACQUA E
PERMEABILE AL VAPORE”**

A nome: GEOX S.p.A.

Con sede a MONTEBELLUNA (Treviso) frazione BIADENE

**Inventori Designati: POLEGATO MORETTI MARIO - FERRARESE
ANTONIO - MATTIONI BRUNO**

DESCRIZIONE

Il presente trovato ha per oggetto un articolo stratiforme impermeabile all’acqua e permeabile al vapore.

Al giorno d’oggi sono conosciuti, in particolar modo nel campo delle calzature e dell’abbigliamento, articoli stratiformi impermeabili all’acqua e permeabili al vapore, costituiti in pratica da una membrana a base di politetrafluoroetilene.

Tale membrana viene accoppiata ai tessuti componenti il vestiario al fine di permettere una corretta traspirazione del vapore acqueo formatosi con il sudore emesso dal corpo all’interno dell’ambiente delimitato dal vestiario stesso.

Al contempo, il vestiario deve permettere una corretta impermeabilizzazione, con il medesimo fine di mantenere asciutto il corpo.

Analogamente avviene per le calzature: membrane di questo tipo vengono associate sia alla tomaia, sia alla suola della calzatura; è da sottolineare a questo proposito, che la maggior parte della sudorazione del piede è originato all’interfaccia tra pianta del piede e suola.

Le membrane attualmente note, per quanto utilizzate oramai da molti anni e unanimemente riconosciute in grado di assicurare sia una corretta



impermeabilizzazione all'acqua che una ottimale permeabilità al vapore e all'aria, presentano comunque delle perfettibilità.

Tali membrane risultano essere poco resistenti, potendosi infatti lacerare facilmente: per dargli consistenza vengono quindi accoppiate, in genere per laminazione, ad un maglino di supporto in materia plastica, che inevitabilmente ne riduce la permeabilità al vapore d'acqua o all'aria.

L'accoppiamento al maglino, comunque, non è sufficiente a raggiungere caratteristiche di resistenza accettabili.

In ragione della poca consistenza di tali membrane, è evidente il fatto che queste non siano in grado di autosostenersi.

Per questo motivo, ad esempio nelle suole, la membrana (tutt'uno con il maglino) deve essere accoppiata a supporti in grado di sostenerla adeguatamente.

E' da sottolineare inoltre che, nel momento in cui, per qualche particolare motivo, all'interno dell'ambiente da mantenere asciutto delimitato da tali membrane, condensa del sudore, quest'ultimo non riesce più ad essere espulso, provocando un effetto "umido" fastidioso.

Compito principale del presente trovato è quello di realizzare un articolo stratiforme impermeabile all'acqua e permeabile al vapore che risolva gli inconvenienti lamentati nei tipi noti.

Nell'ambito del compito principale sopra esposto, un importante scopo del presente trovato è quello di realizzare un articolo stratiforme impermeabile all'acqua e permeabile al vapore che sia strutturalmente resistente.

Un ulteriore importante scopo del presente trovato è quello di realizzare un articolo stratiforme impermeabile all'acqua e permeabile al vapore che sia particolarmente permeabile al vapore o all'aria.



Ancora uno scopo del presente trovato è quello di realizzare un articolo stratiforme impermeabile all'acqua e permeabile al vapore che sia in grado di autosostenersi.

Non ultimo scopo del presente trovato è quello di mettere a punto un articolo stratiforme impermeabile all'acqua e permeabile al vapore, producibile con impianti e tecnologie note.

Questi ed altri scopi ancora, che più chiaramente appariranno in seguito, vengono raggiunti da un articolo stratiforme impermeabile all'acqua e permeabile al vapore, caratterizzato dal fatto di comprendere almeno un primo strato in materiale microporoso permeabile al vapore ed almeno parzialmente idrofilico o che nel tempo può assumere caratteristiche idrofiliche, e almeno un secondo strato impermeabile all'acqua e permeabile al vapore.

Ulteriori caratteristiche e vantaggi del trovato risulteranno maggiormente dalla descrizione di due sue forme di esecuzione preferite ma non esclusive, illustrate di seguito a titolo indicativo e non limitativo nella unita tavola di disegni, in cui:

- la figura 1 rappresenta la sezione di una prima forma realizzativa di un articolo stratiforme secondo il trovato;
- la figura 2 rappresenta la sezione di una variante dell'articolo stratiforme di figura 1;
- la figura 3 rappresenta la sezione di una seconda forma realizzativa di un articolo stratiforme secondo il trovato;
- la figura 4 rappresenta la sezione di una variante dell'articolo stratiforme di figura 3.

Con riferimento ad una prima forma realizzativa illustrata nella figura 1



precedentemente citata, un articolo stratiforme impermeabile all'acqua e permeabile al vapore secondo il trovato, viene indicato complessivamente con il numero 10.

Tale articolo stratiforme 10 comprende un primo strato 11 in materiale microporoso permeabile al vapore ed idrofilico e un secondo strato 12 impermeabile all'acqua e permeabile al vapore.

Il primo strato 11 è costituito, ad esempio, da un materiale idrofilico a base di polioleifina e particelle di carica.

Le particelle di carica hanno la funzione di creare i micropori che permettono la permeabilità al vapore e all'aria

La polioleifina utilizzata nell'esempio in descrizione presenta un peso molecolare molto alto; per questo motivo tale polioleifina è preferibilmente un polietilene UHMW (ultra high molecular weight).

Le caratteristiche di una polioleifina UHMW sono riferite ad una polioleifina con un peso molecolare medio di almeno 500.000 g/mole.

Preferibilmente il peso molecolare medio è compreso tra 4×10^6 g/mole e 7×10^6 g/mole.

La carica preferita è una silice finemente sminuzzata (anidride silicica SiO_2).

La silice presenta un'importante capacità igroscopica, a tutto vantaggio delle proprietà idrofiliche di tale primo strato 11

Le dimensioni medie ottimali del diametro delle particelle di carica di anidride silicica SiO_2 sono comprese tra $0,01 \mu\text{m}$ e $20 \mu\text{m}$, mentre l'area superficiale media di dette cariche è compresa tra $30 \text{ m}^2/\text{g}$ a $950 \text{ m}^2/\text{g}$.

Preferibilmente l'area superficiale media delle particelle di carica è



almeno 100 m²/g.

Tale primo strato 11 in descrizione, presenta una dimensione dei pori minore di 1 µm di diametro.

Preferibilmente più del 50% dei pori presenta un diametro inferiore a 0.5 µm.

La porosità intesa come:

$$\text{Porosità} = \left[1 - \frac{\text{densità apparente della membrana}}{\text{densità della resina}} \right] \times 100,$$

è preferibilmente almeno 50%.

Tale primo strato 11 è, ad esempio, trattato con agenti antibatterici e/o agenti fungicidi.

La forma finale preferita è quella di un foglio di predeterminato spessore, che risulta sostanzialmente compreso tra 200 µm e 1.5 cm; in particolare tra 200 µm e 600 µm.

Una membrana idrofilica nota con il nome commerciale di "DARAMIC®" e prodotta dalla DARAMIC® Inc. (Norderstedt, Germania) presenta le caratteristiche sopra descritte per il primo strato 11 ed è quindi utilizzabile per formare un articolo stratiforme secondo il trovato.

Tale membrana idrofilica è in sé nota e attualmente utilizzata come setto separatore in accumulatori e batterie e si presenta in forma di fogli.

Caratteristiche di tale membrana sono citate nei brevetti statunitensi US 3351495 (a nome GRACE W R & CO) e US 6139759 (a nome Daramic Inc.).

La versione da 600 µm di spessore di tale membrana DARAMIC® possiede un carico di rottura sostanzialmente di 5.8 MPa e un massimo allungamento alla rottura pari al del 505% (secondo ISO 37): presenta quindi



delle ottime caratteristiche di resistenza.

In questa prima forma realizzativa descritta, il secondo strato 12, impermeabile all'acqua e permeabile al vapore, è costituito da un materiale idrofobico microporoso a base di polipropilene (con polipropilene si intende qualsiasi polimero, omopolimero o copolimero, proveniente da monomeri di propilene).

Preferibilmente il polipropilene di detto secondo strato 12 è un omopolimero isotattico con bassa affinità all'assorbimento di proteine e grassi.

Una membrana idrofobica nota con il nome commerciale di "CELGARD®" della azienda "CELGARD Inc. ®", presenta le caratteristiche sopra descritte per il secondo strato 12 ed è quindi è utilizzabile per formare un articolo stratiforme secondo il trovato.

L'accoppiamento tra primo strato 11 e secondo strato 12 avviene a seconda del tipo di "aspetto" che gli strati stessi hanno al momento dell'accoppiamento.

Ad esempio, nel caso si abbiano sia il primo strato 11 che il secondo strato 12 formati in fogli, questi possono essere accoppiati per mediante applicazione di punti adesivi in maniera tale da non creare uno strato compatto oppure utilizzando tecnologie note ad alta frequenza od ultrasuoni, evitando di sottrarre superficie traspirante.

Una alternativa è, ad esempio, la "spalmatura" o la "laminazione" di uno strato sull'altro intesa come supporto.

In questo caso lo strato spalmato deve essere fortemente aderente allo strato di supporto sottostante in modo da resistere al distaccamento.

Inoltre questo strato deve avere la caratteristica di essere facilmente



formato o posto sullo strato sottostante per mezzo di tecniche di spalmatura e laminazione su larga scala.

Lo strato polimerico in polietilene della membrana DARAMIC® può prestarsi ad essere spalmato avendo un peso molecolare sufficientemente alto da prevenire il suo ingresso entro i pori del supporto microporoso o potendo essere disperso in aggregati che sono più grandi dei pori della membrana CELGARD® in polipropilene.

Ad esempio un procedimento di produzione di un articolo stratiforme secondo il trovato è il seguente:

- si forma una soluzione o una dispersione della miscela polimerica base per il primo strato 11 in un liquido organico volatile a bassa tensione superficiale per produrre una soluzione per spalmatura avente una certa viscosità;
- si applica tale soluzione per spalmatura sulla superficie del foglio del secondo strato 12 che funge da supporto per formare uno strato di coating sulla propria superficie;
- si fanno evaporare le componenti volatili della spalmatura per promuovere la reazione di crosslink della superficie spalmata;
- si asciuga il coating per rimuovere l'umidità residua per la produzione del laminato.



E' evidente che uno o più strati addizionali di polimero possono essere applicati similmente e asciugati per raggiungere gli spessori desiderati.

La soluzione del polimero è applicabile al supporto di membrana

microporosa idrofobica attraverso tecniche standard di spalmatura conosciute allo stato dell'arte, per esempio spalmatura a rullo o spalmatura a spruzzo.

Una variante alla "configurazione base" dell'articolo stratiforme 10 composto da due singoli strati è visibile in figura 2.

In questa variante, l'articolo stratiforme secondo il trovato, indicato complessivamente con il numero 100, è composto da un primo strato 111 in materiale microporoso permeabile al vapore ed idrofilico delimitato a sandwich da due secondi strati 112 impermeabili all'acqua e permeabili al vapore.

E' evidente come tale primo strato e tali secondi strati avranno rispettivamente le medesime caratteristiche illustrate precedentemente per il primo strato 11 e il secondo strato 12.

E' inoltre evidente come altre varianti potranno avere sovrapposizioni di uno o più di tali primo e secondo strato, combinati a seconda delle esigenze.

Un secondo strato 12 (o 112) può essere realizzato anche mediante la spalmatura di un fluoropolimero su un primo strato 11 (o 111) microporoso o, eventualmente, di un polisilossano.

Ad esempio tale fluoropolimero è quello commercialmente noto con il nome commerciale di "Zonyl®" ed è prodotto dalla multinazionale DuPont®.

Tale secondo strato 12 (o 112) può essere realizzato anche immergendo il primo strato 11 (o 111) in un bagno di un fluoropolimero (ad esempio Zonyl®) o di un polisilossano.

Una seconda forma realizzativa (vedi figura 3) di un articolo stratiforme, secondo il trovato, indicata complessivamente con il numero 200, prevede un primo strato 211 come quello descritto negli esempi precedenti, e come secondo strato, qui indicato con 212, un film ottenuto con un trattamento di deposizione al



plasma.

L'idea del film tramite deposizione al plasma deriva dalla sorprendente scoperta sperimentale che un vapore di un composto organico silossanico può essere usato per produrre uno strato ultrasottile su un materiale di supporto microporoso mediante polimerizzazione al 'plasma freddo' in alto vuoto a temperatura ambiente, fornendo caratteristiche di impermeabilità all'acqua senza alterare le caratteristiche generali ed in particolare di traspirazione del materiale di supporto.

Uno strato idrofobico impermeabile e traspirante può essere infatti creato mediante polimerizzazione al plasma ad esempio di un monomero a base di silossano con la deposizione di uno strato di polimero (polisilossano) su un materiale microporoso di supporto (ad esempio realizzato in polietilene o polistirolo).

Tale deposizione può essere effettuata anche, ad esempio, utilizzando fluoropolimeri oleorepellenti e idrorepellenti quali quelli prodotti dalla multinazionale DuPont® e registrati con il nome commerciale di "Zonyl®".

Il plasma si divide in caldo e freddo a seconda delle temperature raggiunte; si suddivide inoltre in plasma a pressione ambiente e plasma a sottovuoto.

In un processo al plasma per ottenere un film secondo il presente trovato, un composto precursore gassoso o vaporizzato viene introdotto in una camera di reazione ad una pressione molto bassa (in condizioni di vuoto).

Una condizione di plasma viene generata energizzando il precursore entro la camera di reazione tramite generazione di un campo elettrico.

Il risultato è uno strato ultrasottile aderente del polimero depositato



sull'intera superficie di qualsiasi materiale di substrato introdotto nella camera di reazione.

Il processo di polimerizzazione al plasma viene iniziato ed eseguito per mezzo di un campo elettrico in modo da raggiungere il breakdown del precursore dello strato di deposizione entro la camera di reazione.

Una volta avvenuto il breakdown, si formano ioni e specie reattive che iniziano e portano avanti le reazioni atomiche e molecolari che risultano nella formazione di film sottili.

Strati creati mediante polimerizzazione al plasma possono utilizzare diverse configurazioni di campi elettrici e differenti parametri di reazione.

Lo spessore dello strato è controllato mediante la selezione del materiale polimerizzabile di partenza e delle condizioni di reazione come il tempo di deposizione del monomero, il tempo di trattamento, la frequenza elettrica a cui viene effettuata la reazione e la potenza impiegata.

Nella presente invenzione la polimerizzazione al plasma viene effettuata sotto vuoto parziale.

L'intervallo tipico delle pressioni è fra circa 10^{-1} e 10^{-5} mbar.

Il precursore è fatto reagire nel suo stato puro utilizzando un gas inerte non polimerizzabile, quale ad esempio l'Argon; tale gas inerte viene utilizzato sia come diluente inerte, sia come gas di trasporto che aiuta la polimerizzazione del precursore.

Altri gas che possono essere utilizzati sono Ossigeno, Elio, Azoto, Neon, Xenon e Ammoniac.

Il precursore deve avere una pressione di vapore sufficiente per poter vaporizzare in vuoto moderato.



Il procedimento di deposito al plasma inizia caricando il materiale di supporto da ricoprire (in questo caso il primo strato 212) dentro la camera di reazione e quindi si porta la camera alla pressione di vuoto voluta.

Una volta raggiunta la pressione di vuoto può essere iniziata la reazione di polimerizzazione al plasma oppure una reazione di pre-trattamento.

La reazione di polimerizzazione al plasma avviene iniettando il monomero precursore vaporizzato nella camera di reazione e dando luogo alla scarica creatrice del plasma.

Una reazione di pretrattamento è necessaria quando si intende pulire la superficie del primo strato sottoponendolo ad un gas inerte come argon o azoto per pulire la superficie o promuovere l'adesione del film di polimero.

Durante la scarica creatrice del plasma, la collisione del monomero con gli ioni e gli elettroni del plasma permette la polimerizzazione del monomero.

Il polimero risultante è depositato sulle superfici esposte dentro la camera.

Le proprietà del film non sono solo funzione della struttura del monomero, ma anche una funzione della frequenza di scarica, della potenza impiegata, della velocità di flusso del monomero e della pressione.

La porosità, la morfologia superficiale e la permeabilità possono variare a seconda delle condizioni di reazione.

Il processo di deposizione termina quando viene raggiunto lo spessore desiderato di materiale depositato.

In virtù del fatto che il primo strato 212 è realizzato in materiale isolante (il polietilene, ad esempio, è uno dei materiali maggiormente isolanti conosciuti), al fine di mantenere le condizioni di plasma, è necessaria l'applicazione al



procedimento di un generatore di radio frequenza per far in modo che il campo elettrico nel trattamento oscilli con una frequenza sostanzialmente dell'ordine dei 13,75 MHz, con una potenza del campo elettrico applicato sostanzialmente pari a 300-500 Watt ed un livello di vuoto compreso tra i 10^{-1} e i 10^{-5} mbar.

Per quanto riguarda la durata del trattamento, si è studiato che per un precursore quale un monomero di silossano, il tempo ottimale è compreso sostanzialmente pari tra i 160 e i 200 secondi; in particolare si è identificata una durata ottimale pari sostanzialmente a 180 secondi.

Una variante alla "configurazione base" dell'articolo stratiforme 200 composto da due singoli strati è visibile in figura 4.

In questa variante, l'articolo stratiforme secondo il trovato, indicato complessivamente con il numero 300, è composto da un primo strato 311 in materiale microporoso permeabile al vapore ed idrofilico delimitato a sandwich da due secondi strati 312 impermeabili all'acqua e permeabili al vapore.

E' evidente come tale primo strato e tali secondi strati avranno rispettivamente le medesime caratteristiche illustrate precedentemente per il primo strato 311 e il secondo strato 312.

E' inoltre evidente come altre varianti potranno avere sovrapposizioni di uno o più di tali primo e secondo strato, combinati a seconda delle esigenze.

Si è in pratica constatato come il trovato così descritto porti a soluzione i problemi evidenziati nei tipi noti di articoli stratiformi impermeabili all'acqua e permeabili al vapore.

Si è infatti realizzato un articolo stratiforme che abbina un primo strato microporoso e idrofilico con un secondo strato idrofobico che prevengono l'ingresso di qualunque fase liquida mentre permettono il trasferimento di vapore



d'acqua ed altre componenti volatili.

La carica a base di silicio presente all'interno del primo strato per generare la struttura microporosa è un materiale fortemente igroscopico che ha una grande tendenza all'assorbimento dell'acqua: perciò questo primo strato è inadatto ad essere utilizzato singolarmente come strato impermeabile ma risulta molto utile per veicolare il sudore e l'umidità lontano dal corpo (busto o gambe nel caso di vestiario, piedi nel caso di calzature).

Inoltre essendo sia il primo strato idrofilico che il secondo strato idrofobico strutturalmente più resistenti delle membrane attualmente utilizzate e di maggior spessore, possono essere utilizzati, in accoppiata, senza supporti che ne riducono la permeabilità al vapore o all'aria.

A questo proposito, siccome tale articolo stratiforme (10, 100, 200, 300 ecc.) presenta caratteristiche strutturali, questo può essere utilizzato come struttura portante di una calzatura; ad esempio, abbinato ad un battistrada che presenta aperture verso l'alto, tale articolo stratiforme può essere utilizzato come elemento portante di suola traspirante ed impermeabile.

L'accoppiamento di tali strati può essere fatto, a seconda delle esigenze, mediante applicazione di punti adesivi in maniera tale da non creare uno strato compatto oppure utilizzando tecnologie note ad alta frequenza od ultrasuoni, evitando di sottrarre superficie traspirante, oppure per spalmatura o laminazione di uno strato sull'altro

A questo proposito, essendo il primo strato quello che raggiunge spessori maggiori senza inficiare la permeabilità del vapore e dell'aria, utilizzandolo come supporto per la deposizione al plasma di un film impermeabile e traspirante si ha la possibilità di raggiungere i medesimi scopi evidenziati abbinando i due strati



per spalmatura, laminazione o incollaggio.

Si noti come, utilizzando una deposizione al plasma, si risolvono i problemi di conformità ed adesione del primo strato sul secondo strato, in quanto il polimero depositato al plasma aderisce allo strato di supporto per un maggior periodo di tempo rispetto, ad esempio, ad una spalmatura convenzionale.

Inoltre poiché il film impermeabile è depositato in condizioni di vuoto parziale e poiché il materiale di supporto può essere ripulito nella camera di reazione preventivamente con Argon ad elevato grado di purezza, sono completamente evitate eventuali impurità che possono generare fratture, discontinuità, distorsioni del film impermeabile depositato.

Il trovato così concepito è suscettibile di numerose modifiche e varianti, tutte rientranti nell'ambito del concetto inventivo; inoltre, tutti i dettagli potranno essere sostituiti da altri elementi tecnicamente equivalenti.

In pratica, i materiali impiegati, purché compatibili con l'uso specifico, nonché le dimensioni, potranno essere qualsiasi secondo le esigenze e lo stato della tecnica.



RIVENDICAZIONI

- 1) Articolo stratiforme impermeabile all'acqua e permeabile al vapore, caratterizzato dal fatto di comprendere almeno un primo strato (11, 111, 211, 311) in materiale microporoso permeabile al vapore ed almeno parzialmente idrofilico o che nel tempo può assumere caratteristiche idrofiliche, e almeno un secondo strato (12, 112, 212, 312) impermeabile all'acqua e permeabile al vapore.
- 2) Articolo stratiforme, come alla rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che detto almeno un primo strato (11, 111, 211, 311) comprende una base di polioleifina e particelle di carica.
- 3) Articolo stratiforme, come alla rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che il peso molecolare di detta polioleifina è di almeno 500.000 g/mole.
- 4) Articolo stratiforme, come alla rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che il peso molecolare di detta polioleifina è preferibilmente compreso tra 4×10^6 g/mole e 7×10^6 g/mole.
- 5) Articolo stratiforme, come ad una delle rivendicazioni dalla 2 alla 4, caratterizzato dal fatto che detta polioleifina si concretizza in polietilene o polipropilene isotattico.
- 6) Articolo stratiforme, come ad una delle rivendicazioni dalla 2 alla 5, caratterizzato dal fatto che detta carica è preferibilmente anidride silicica SiO_2 .
- 7) Articolo stratiforme, come alla rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che le dimensioni medie del diametro delle particelle di carica di anidride silicica SiO_2 sono sostanzialmente comprese tra $0,01 \mu\text{m}$ e $20 \mu\text{m}$, mentre l'area superficiale media di dette cariche è sostanzialmente compresa tra $30 \text{ m}^2/\text{g}$ a $950 \text{ m}^2/\text{g}$.



8) Articolo stratiforme, come alla rivendicazione 6 o 7, caratterizzato dal fatto che l'area superficiale media di dette particelle di carica è preferibilmente almeno $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

9) Articolo stratiforme, come ad una o più delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto almeno un primo strato (11, 111, 211, 311) in materiale microporoso presenta una dimensione dei pori minore di $1 \mu\text{m}$ di diametro.

10) Articolo stratiforme, come ad una o più delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che preferibilmente più del 50% dei pori di detto almeno un primo strato (11, 111, 211, 311) in materiale microporoso presenta un diametro inferiore a $0.5 \mu\text{m}$.

11) Articolo stratiforme, come ad una o più delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la porosità di detto almeno un primo strato (11, 111, 211, 311) in materiale microporoso è preferibilmente almeno 50%.

12) Articolo stratiforme, come ad una o più delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto almeno un primo strato (11, 111, 211, 311) in materiale microporoso presenta uno spessore compreso tra $200 \mu\text{m}$ e $1,5 \text{ cm}$.

13) Articolo stratiforme, come alla rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che detto almeno un primo strato (11, 111, 211, 311) in materiale microporoso presenta uno spessore compreso preferibilmente tra $200 \mu\text{m}$ e $600 \mu\text{m}$.

14) Articolo stratiforme, come alla rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto almeno un primo strato (11, 111, 211, 311) è costituito da una membrana idrofilica prodotta dalla azienda "DARAMIC Inc.®" e



commercialmente nota con il nome "DARAMIC®".

15) Articolo stratiforme, come ad una o più delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detto almeno un secondo strato (12, 112) impermeabile all'acqua e permeabile al vapore è costituito da un materiale idrofobico microporoso a base di polipropilene.

16) Articolo stratiforme, come alla rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che il polipropilene di detto materiale idrofobico microporoso è un omopolimero isotattico.

17) Articolo stratiforme, come alla rivendicazione 1 o 14, caratterizzato dal fatto che detto almeno un secondo strato (12, 112) è costituito da una membrana idrofobica prodotta dalla azienda "CELGARD Inc.®" e commercialmente nota con il nome "CELGARD®".

18) Articolo stratiforme, come alla rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto almeno un secondo strato (12, 112) è composto da un polimero a base di fluoropolimero o di polisilossano, detto almeno un secondo strato (12, 112) essendo adeso su detto primo strato (11, 112) per spalmatura o per immersione di detto primo strato (11, 112) stesso in un bagno di detto polimero.

19) Articolo stratiforme, come alla rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che detto fluoropolimero è commercialmente noto con il nome commerciale di "Zonyl®" ed è prodotto dalla multinazionale DuPont®.

20) Procedimento di produzione di un articolo stratiforme come ad una delle rivendicazioni precedenti, che consiste nel:

- formare una soluzione o una dispersione della miscela polimerica base per detto primo strato (11, 111) in un



liquido organico volatile a bassa tensione superficiale per produrre una soluzione per spalmatura avente una certa viscosità,

- applicare detta soluzione per spalmatura sulla superficie di detto secondo strato (12, 112), che funge da supporto per formare uno strato di coating sulla propria superficie;
- far evaporare le componenti volatili di detta soluzione per spalmatura per promuovere la reazione di crosslink della superficie spalmata;
- asciugare il coating per rimuovere l'umidità residua.

21) Procedimento di produzione di un articolo stratiforme come ad una delle rivendicazioni dalla 1 alla 17, che consiste nell'accoppiamento tra detto primo strato (11, 111) e detto secondo strato (12, 112) tramite laminazione di uno di detti strati sull'altro.

22) Procedimento di produzione di un articolo stratiforme come ad una delle rivendicazioni dalla 1 alla 17, che consiste nel accoppiare detto primo strato (11, 111), in forma di foglio, a detto secondo strato (12, 112), anch'esso in forma di foglio, mediante applicazione di punti adesivi o mediante utilizzo di ultrasuoni o mediante saldatura ad altra frequenza.

23) Articolo stratiforme, come ad una o più delle rivendicazioni dalla 1 alla 14, caratterizzato dal fatto che detto almeno un secondo strato (212, 312) è costituito da un film ottenuto con un trattamento di deposizione al plasma.

24) Articolo stratiforme, come alla rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che detto trattamento di deposizione al plasma è ottenuto operando in condizioni di plasma freddo ad alto vuoto.



25) Articolo stratiforme, come alla rivendicazione 23 o 24, caratterizzato dal fatto che detto trattamento di deposizione al plasma è ottenuto utilizzando un generatore di radio frequenza per far in modo che il campo elettrico nel trattamento oscilli con una frequenza sostanzialmente compresa tra 13 MHz e 14 MHz.

26) Articolo stratiforme, come alla rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che detto trattamento di deposizione al plasma è ottenuto utilizzando un generatore di radio frequenza per far in modo che il campo elettrico nel trattamento oscilli con una frequenza preferibilmente dell'ordine dei 13,75 MHz.

27) Articolo stratiforme, come ad una delle rivendicazioni dalla 23 alla 26, caratterizzato dal fatto che detto trattamento di deposizione al plasma è ottenuto utilizzando una potenza del campo elettrico applicato nel trattamento sostanzialmente compreso tra 300 Watt e 500 Watt.

28) Articolo stratiforme, come ad una delle rivendicazioni dalla 23 alla 27, caratterizzato dal fatto che la durata di detto trattamento di deposizione al plasma per un monomero a base di silossano è compresa tra 160 secondi e 200 secondi.

29) Articolo stratiforme, come alla rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che la durata di detto trattamento di deposizione al plasma per un monomero a base di silossano è sostanzialmente pari a 180 secondi.

30) Articolo stratiforme, come ad una delle rivendicazioni dalla 23 alla 29, caratterizzato dal fatto che il livello di vuoto in detto trattamento di deposizione al plasma è sostanzialmente compreso tra i 10^{-1} mbar e i 10^{-5} mbar.

31) Articolo stratiforme, come alla rivendicazione 23, caratterizzato dal



fatto che detto trattamento di deposizione al plasma è ottenuto operando in condizioni di plasma freddo ad alto vuoto ed utilizzando un generatore di radio frequenza per far in modo che il campo elettrico nel trattamento oscilli con una frequenza dell'ordine dei 13,75 MHz, con una potenza del campo elettrico applicato pari a 300-500 Watt ed un livello di vuoto compreso tra i 10^{-1} e i 10^{-5} mbar.

32) Articolo stratiforme, come ad una delle rivendicazioni dalla 23 alla 31, caratterizzato dal fatto che il materiale precursore del deposito al plasma è un monomero a base di silossano.

33) Articolo stratiforme, come ad una delle rivendicazioni dalla 23 alla 31, caratterizzato dal fatto che il materiale precursore del deposito al plasma è un fluoropolimero oleorepellente e idrorepellente.

34) Articolo stratiforme, come ad una delle rivendicazioni dalla 23 alla 31, caratterizzato dal fatto che il materiale di detto almeno un secondo strato (212, 312) è un polisilossano.

35) Articolo stratiforme, come ad una delle rivendicazioni dalla 23 alla 31, caratterizzato dal fatto che il materiale di detto almeno un secondo strato (212, 312) è un fluoropolimero oleorepellente e idrorepellente.

36) Articolo stratiforme, come alla rivendicazione 33 o 35, caratterizzato dal fatto che detto fluoropolimero è commercialmente noto con il nome commerciale di "Zonyl®" ed è prodotto dalla multinazionale DuPont®.

37) Procedimento di produzione di un articolo stratiforme come ad una delle rivendicazioni precedenti dalla 23 alla 34, che consiste nel:

- caricare detto primo strato (212, 312) da ricoprire dentro la camera di reazione,



- portare detta camera di reazione alla pressione di vuoto predeterminata,
- iniettare il monomero precursore vaporizzato in detta camera di reazione,
- attivare la scarica elettrica creatrice del plasma,
- attendere un predeterminato tempo di deposizione.

38) Procedimento di produzione, come alla rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto di comprendere una fase di pre-trattamento consistente nella pulizia superficiale del detto primo strato (212, 312) sottoponendolo ad un gas inerte iniettato in detta camera di reazione.

39) Articolo stratiforme impermeabile all'acqua e permeabile al vapore e procedimento per la produzione di detto articolo stratiforme, come ad una o più delle rivendicazioni precedenti, che si caratterizzano per quanto descritto ed illustrato nelle allegate tavole di disegni.

Per incarico

GEOX S.p.A.

Il Mandatario

Dr. Ing. FRANCESCO LANARO
Ordine Nazionale dei Consulenti
in Proprietà Industriale

— No. 1485 —
